



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Takeshi KIJIMA et al.

Application No.: 10/743,716

Filed: December 24, 2003

Docket No.: 118193

For: FERROELECTRIC THIN FILM, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME,
FERROELECTRIC MEMORY DEVICE, AND FERROELECTRIC DEVICE

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-379418 filed December 27, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Eric D. Morehouse
Registration No. 38,565

JAO:EDM/cqc

Date: October 8, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**

Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 7 日
Date of Application:

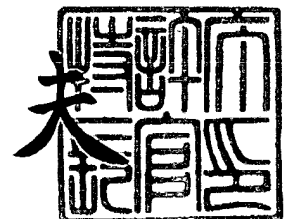
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 9 4 1 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 9 4 1 8]

願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

【書類名】 特許願
【整理番号】 J0097113
【提出日】 平成14年12月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C23C 16/50

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 木島 健

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ▲濱▼田 泰彰

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

【識別番号】 100107076

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤網 英吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 同一結晶系において電界印加方向に分極軸を持たないことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 2】 同一結晶系において電界印加方向に 180° ドメインを持たないことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 3】 同一結晶系において電界垂直方向に 90° ドメインを持たないことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 4】 請求項 1～3 において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、 180° ドメインが同一角度で回転していることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 5】 請求項 1～3 において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、 90° ドメインが同一角度で回転していることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 6】 請求項 1～3 において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、 180° ドメインが同一電界で反転することを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 7】 請求項 1～3 において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、 90° ドメインが同一電界で反転することを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 8】 請求項 1～3 において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、同一角度で回転している分極成分が、同一の印加電界を受けて、同一の分極値を示すことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 9】 請求項 1～8 において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に高配向した多結晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 10】 請求項1～8において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、分極軸分布が異方性を持たないことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 11】 請求項1～10において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、(111)配向した正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 強誘電体を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 12】 請求項1～10において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、(001)配向した稜面体晶 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 強誘電体を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 13】 請求項1～10において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、(111)或いは(110)配向したBi層状構造強誘電体を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 14】 請求項1～10において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、(115)或いは(111)或いは(110)配向した $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 強誘電体を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 15】 請求項1～10において、強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、(117)或いは(111)或いは(107)或いは(317)配向した $\text{Bi}_4\text{T}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 16】 請求項11及び13～15において、半値幅 2° 以下の(111)配向Pt属金属電極を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 17】 請求項12において、半値幅 2° 以下の(001)配向Pt属金属電極を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 18】 請求項13～15において、半値幅 2° 以下の(110)配向Pt属金属電極を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 19】 請求項16～18において、PbとPt属金属との合金電極を用い

ることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 2 0】 請求項1～19において、ゾルゲル溶液とMOD溶液の混合溶液を用いて作製した強誘電体薄膜を用いることを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 2 1】 請求項1～20において、強誘電体構成元素中にSi或いはSi及びGeを含むことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 2 2】 請求項1～21において、10気圧未満に昇圧された酸化ガス雰囲気中で、急速過熱することにより結晶化を行うことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 2 3】 請求項1～22において、強誘電体構成元素中にSi或いはSi及びGeを含むことを特徴とする強誘電体薄膜、強誘電体薄膜製造方法及び強誘電体薄膜素子。

【請求項 2 4】 請求項1～22により作製された強誘電体薄膜を用いた強誘電体メモリ素子。

【請求項 2 5】 請求項1～22により作製された強誘電体薄膜を用いた強誘電体圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体キャパシタを用いて構成される強誘電体メモリ装置に関するものであり、特に強誘電体キャパシタ及び選択用セルトランジスタを有した、いわゆる1T1C、2T2C型及び、セルトランジスタを有さず、強誘電体キャパシタのみでメモリセルが構成される単純マトリクス型のどちらにも共通で 사용할ことが出来る強誘電体薄膜、及びその薄膜の製造技術、並びに強誘電体メモリ装置、及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、PZT、SBT等の薄膜や、これを用いた強誘電体キャパシタ、強誘電体メモリ装置等の研究開発が盛んに行われている。強誘電体メモリ装置の構造は1T、1T1C、2T2C、単純マトリクス型に大別できる。この中で、1T型は構造上キャパシタに内部電界が発生するためリテンション（データ保持）が1ヶ月と短く、半導体一般で要求される10年保証は不可能といわれている。1T1C型、2T2C型は、DRAMと殆ど同じ構成であり、かつ選択用トランジスタを有するために、DRAMの製造技術を生かすことが出来、かつSRAM並みの書き込み速度が実現されるため、現在までに256kbit以下の小容量品が商品化されている。

【 0 0 0 3 】

これまで強誘電体材料としては、主に $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) が用いられているが、同材料の場合、Zr/Ti比が52/48あるいは40/60といった、稜面体晶及び正方晶の混在領域及びその近傍の組成が用いられ、かつLa、Sr、Caといった元素をドーピングされて用いられている。この領域が用いられ、かつドーピングされているのは、メモリ素子に最も必要な信頼性を確保するためである。

【 0 0 0 4 】

強誘電体メモリ応用が最も進んでいるPZTは PbZrO_3 と PbTiO_3 の固溶体であり、ZrとTiの比率が52/48を境にZrを多く含む場合、スリムなヒステリシス形状を示し、Tiを多く含む場合、角型良好なヒステリシスを示すことが知られている。

【 0 0 0 5 】

もともとデータ書き込み直後のヒステリシス形状はTiをリッチに含む正方晶領域が良好であり、ヒステリシスの形状だけであればメモリ応用にもTiリッチな正方晶領域が適しているのであるが、この正方晶領域のPZTは信頼性が確保出来ないため、強誘電体メモリ素子として商品化されていない。

【 0 0 0 6 】

多くの信頼性試験の中でも、スタティックインプリントと呼ばれる信頼性試験が最も厳しい。この試験は、1或いは0のデータを書き込んだ強誘電体メモリ、すなわち+或いは-のどちらか一方に分極処理を施した強誘電体薄膜を一定の温度（例えば85℃や150℃）で一定時間（例えば100時間や1000時間）保持した後、書き込んだデータが、書き込んだデータとして読み出すことが出来るかどうかの試

験である。

【0007】

既述のようにデータ書き込み直後のヒステリシス形状はTiをリッチに含む正方晶領域が良好であるが、Tiをリッチに含む正方晶領域とは、結晶構成元素の内、大部分がPb及びTiとなることを意味している。

【0008】

Pbは蒸気圧が高く、エリンガムの相図でも知られているように100℃程度の低温でもPbO蒸気が発生する。加えて、酸素との結合エネルギーが38.8kcal/molと最も小さく、PZT結晶中にPb欠損を生じやすい。Tiの場合は、酸素との結合エネルギーは73kcal/molとPb-Oの結合エネルギーの約2倍であるものの、原子量が47.88と同じBサイト構成元素のZrの91.224と比較しても約半分とPZT構成元素中最も軽く、スタティックインプリント試験における熱処理時に生じる振動衝突時に最も弾き飛ばされる確率が高く、PZT結晶中にTi欠損を生じやすい。これらの欠陥は、空間電荷分極の原因となり、さらにインプリント特性劣化を生じてしまう。

【0009】

さらには、電荷中性の原理からO欠損が発生し、いわゆるイオン性結晶構造に起因するショットキー欠陥が発生し、このことが原因で、リーク電流特性劣化の原因となり、このことから信頼性が確保できない。

【0010】

加えて、強誘電体メモリの集積度の上昇や低電圧駆動の必要性から、素子サイズ縮小と共に強誘電体薄膜の薄膜化が進行し、強誘電体材料としてPZTを用いる場合、小容量メモリの際に使用されている、Zrリッチ組成を使い続けることが不可能となり、結果として、Tiリッチ組成PZTを使わなくてはならなくなる。

【0011】

すなわち、薄膜化により比誘電率が増大し、このためヒステリシス形状がよりスリムに変化してしまう。これまでのZrリッチPZTの信頼性、例えばインプリント特性に関しても、実用上問題とはならなかったものの、ヒステリシスは変化しており、これ以上ヒステリシス形状がスリムになることで、インプリント特性劣化が表面化してしまう。したがって、比誘電率を減少させて、ヒステリシス形状

を小容量メモリで使用していたヒステリシス形状に近づけるために、Tiリッチ組成のPZTを使わなくてはならなくなるのである。この結果、既述の課題が現れて、いずれにせよ上記TiリッチPZTの抱える課題を解決しなければ、強誘電体メモリの高集積化は不可能となってしまう。

【0012】

一方、単純マトリクス型は、1T1C型、2T2C型に比べセルサイズが小さく、またキャパシタの多層化が可能であるため、高集積化、低コスト化が期待されている。従来の単純マトリクス型強誘電体メモリ装置に関しては、日本国特開平9-116107号公報等の開示されている。同公開公報においては、メモリセルへのデータ書き込み時に、非選択メモリセルへ書き込み電圧の1/3の電圧を印加する駆動方法が開示されている。しかしながら、この技術においては、動作に必要とされる強誘電体キャパシタのヒステリシスループに関しては、具体的に記載されていない。本願発明者らが開発を進める中で、実際に動作が可能な単純マトリクス型強誘電体メモリ装置を得るには角型性の良好なヒステリシスループが必要不可欠であることが判った。これに対応可能な強誘電体材料としては、Tiリッチな正方晶のPZTが候補として考えられるが、既述の1T1C及び2T2C型強誘電体メモリ同様、信頼性の確保が最重要課題となる。

【0013】

本発明の目的は、1T1C、2T2C及び単純マトリクス型強誘電体メモリのどちらにも使用可能なヒステリシス特性を持つ強誘電体キャパシタを含む、1T1C、2T2C及び単純マトリクス型強誘電体メモリ装置及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

強誘電体メモリに使用する強誘電体薄膜の場合、強誘電体の分極軸を電解印加方向に揃えて用いるのが一般的である。

例えば、PZTの場合、Zr/Ti比が52/48が相境界と呼ばれ稜面体晶と正方晶の混在領域であり、Zrが52を超えると稜面体晶、Ti組成が48を超えると正方晶となる。

【0015】

稜面体晶PZTの場合、分極軸が〈001〉軸に存在し、正方晶PZTの場合、〈111〉

軸に存在する。従って、PZT薄膜を強誘電体メモリに用いる場合、資料1（第49回応用物理学関係連合講演会講演予稿集27a-ZA-6）のように、分極軸方向に配向性を揃えて使用するのが一般的である。

【0 0 1 6】

しかしながら、強誘電体には結晶の配向性とは別に強誘電性発現の源である、分極域（ドメイン）が存在する。ドメインには、 180° ドメインと 90° ドメインが存在する。

【0 0 1 7】

分極軸を結晶配向軸とした場合、印加電界に平行な 180° ドメインは分極に寄与するが、 90° ドメインは分極に全く寄与しない。

【0 0 1 8】

理想の強誘電体キャパシタが形成されれば、 90° ドメインは分極に寄与しないため、存在していても、それほど問題になることはない。ただしPZT薄膜全体の分極への寄与率は、 90° ドメインの存在分だけ減少することとなる。

【0 0 1 9】

現実の強誘電体キャパシタは、電極の最表面も完全に平坦ではなく、凹凸を伴っており、結晶自身も途中で傾いて成長することがほとんどであり、この場合、 90° ドメインは、印加電界に完全に垂直とはならず、若干の角度を有することとなる。この場合、 90° ドメインは分極に寄与することになるが、印加電界にほぼ直角方向に分極軸が存在するため、 90° ドメインを分極成分として寄与させるには、 180° ドメインと比較して、相当大きな電界を必要とする。すなわち、低電圧で使用することが困難となる。

【0 0 2 0】

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる強誘電体メモリ装置は、予めSiウェハ上に形成されたCMOSトランジスタのソース或いはドレイン電極のどちらかと導通している第1電極と前記第1電極上に形成された強誘電体膜、前記強誘電体膜上に形成された第2電極、とを含み、前記第1電極、前記強誘電体膜及び前記第2電極によって構成されるキャパシタが、予めSiウェハ上に形成されたCMOSトランジスタによって選択動作を行

う強誘電体メモリ装置、並びに予め作りこまれた第3電極と、前記第3電極と交差する方向に配列された第4電極と、少なくとも前記第3電極と前記第4電極との交差領域に配置された強誘電体膜とを、含み、前記第3電極、前記強誘電体膜及び前記第4電極によって構成されるキャパシタがマトリクス状に配置された強誘電体メモリ装置であって、

前記強誘電体膜は、多結晶薄膜であり、かつ分極軸と印加電界軸とが異なり、かつ分極軸が電界に垂直方向の薄膜面内である任意の同一角度を有して全ての分極軸が印加電界に対して無極性である強誘電体薄膜からなる。

【0021】

本発明にかかる強誘電体メモリの製造方法は、第1の原料溶液である強誘電体薄膜形成用ゾルゲル溶液をコート後に結晶化する工程を含み、前記、第1の原料溶液は、強誘電体層を形成するための原料液であり、最終的に形成された薄膜が強誘電体層として形成するために必要不可欠な原料液であって、結晶化段階では目的強誘電体薄膜組成以外の物質を含んでいても構わない。例えば薄膜形成段階で低温結晶化を促す触媒性酸化物が形成され、最終的には薄膜構成元素として薄膜中に取り込まれる場合等を含む。

【0022】

また、本発明は強誘電体メモリのみならず、同様に圧電素子や焦電素子等、強誘電性を活用した素子全般に有効である。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態にかかる強誘電体メモリは、以下によって構成される。

【0024】

1. 強誘電体メモリ装置のキャパシタ

図1は、本実施の形態の強誘電体メモリ装置における、強誘電体キャパシタを示した図である。図1において、101は本発明によるPZTN強誘電体膜、102は第1電極、103は第2電極である。第1電極102及び第2電極103は、Pt, Ir, Ru等の貴金属単体または前記貴金属を主体とした複合材料よりなる。第1電極に強誘電体の元素が拡散すると電極と強誘電体膜との界面部に組成ずれを起こしヒステリシスの角型

性が低下するため、第1電極には強誘電体の元素が拡散しない緻密性が要求される。第1電極の緻密性を上げるために、質量の重いガスでスパッタ成膜する方法、Y,La等の酸化物を貴金属電極中に分散させる等の方法がとられる。なお、図1においては、基板やその他の強誘電体メモリ装置の構成要素(MOSトランジスタ等)を省略している。これらの構成要素については後述する。

【0025】

次に、本発明による多結晶薄膜であり、かつ分極軸と印加電界軸とが異なり、かつ分極軸が電界に垂直方向の薄膜面内である任意の同一角度を有して全ての分極軸が印加電界に対して無極性である強誘電体薄膜101の一例を述べる。

【0026】

第1の原料液は、PZTN強誘電体相の構成金属元素のうち、Pb及びZrによる PbZrO_3 ペロブスカイト結晶を形成するため縮重合体をn-ブタノール等の溶媒に無水状態で溶解した溶液である。

【0027】

第2の原料液は、PZTN強誘電体相の構成金属元素のうち、Pb及びTiによる PbTiO_3 ペロブスカイト結晶を形成するため縮重合体をn-ブタノール等の溶媒に無水状態で溶解した溶液である。

【0028】

例えば上記第1、第2原料溶液を用いて、 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 強誘電体とする場合、(第1の原料溶液)：(第2の原料溶液)=2：8に混合することになるが、この混合溶液を例えば(111)に高配向した多結晶Pt電極上で結晶化させ、印加電界方向（多結晶Pt電極面と垂直方向）に(111)配向し、かつ分極成分のうち 180° ドメインが多結晶Pt電極面に対して 35.9255° の角度を有して多結晶Pt電極面内で回転しており、かつ分極成分のうち 90° ドメインが多結晶Pt電極面に対して 35.9253° の角度を有して多結晶Pt電極面内で回転しており、印加電界に対して空間的に無極性なPZT薄膜を得た。

【0029】

こうすることで、 180° ドメインと共に 90° ドメインが分極成分として有効に利用することが可能となる。

【0030】

このことを、図2の(111)に配向した $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 結晶を用いて説明する。例えば、Aが 180° ドメインからなる分極成分だとすると、分極反転した際にBとなる。仮にAが 90° ドメインからなる分極成分だとすると、反転した分極際にC或いはDとなる。またBとCはエネルギー的にほとんど等しいため、ほとんど同一の印加電界で分極反転が可能となる。(実際はPt電極面に対して 35.9255° と 35.9253° の差分 0.0002° 分だけ異なる。)

また、ここでは分りやすく一つの $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 結晶を用いて説明したが、本発明は単結晶構造では効果がない。何故ならば、単結晶の場合、上記、図2に示すように、幾つかだけの分極軸のみが存在するため、印加電界に対して大きな異方性が存在してしまうからである。

本発明は多結晶からなり、Pt電極面内で回転しているため、印加電界に対し、エネルギー的に安定で、全く異方性を有していない。すなわち、分極成分が同時に同一の印加電界を受けて、同時に反転することが可能となるのである。

【0031】

ここで、従来の強誘電体メモリ応用PZT薄膜の場合、上記 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜であれば、分極軸は(001)方向であるため、印加電界方向に(001)に高配向した薄膜を得るのが普通である。例えば(001)配向MgO単結晶基板上に(001)配向Pt電極を形成し、かつ(001)配向Pt電極上に(001)配向 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜をエピタキシャル形成する。何故ならば $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ は(001)方向に分極軸を有しているため、印加電界方向に分極軸を揃えるのが通常である。

【0032】

しかしながら $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ には、 180° ドメイン及び 90° ドメインが存在し、通常、分極軸とは 180° ドメインを示している。何故ならば、 90° ドメインは、 180° ドメインに垂直に存在するドメインのことであり、(001)配向 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜では印加電界に垂直に存在し、分極成分として働かないからである。

【0033】

一方、分極軸を100%(001)配向させることは、膜内部応力の発生等もあり、事実上不可能である。この時、例え1%でも 90° ドメインが存在すれば、既述の背景

技術及び発明が解決しようとする課題の項でも述べたように、印加電界に対して分極し難い成分となってしまうため、1%の90° ドメインを分極反転させるために、高電圧が必要となる。

【0034】

このことは特に高集積化、低電圧駆動化に対して大きな障壁となる。

【0035】

次に、一般にメモリ応用に用いられる強誘電体多結晶薄膜は、どのような配向方向が適しているか詳細に述べることにする。

【0036】

(実施例1)

まず初めに、既述の正方晶構造PZTに関して素子応用に最適な配向面を求めたのが図3である。尚、図中では、各格子定数、分極軸方向（これを180° ドメインと、そこには必ず90° ドメインが存在するものとした。）、分極値はバルク値を引用し、また、膜面内で分極軸が無限に回転して存在している様子を、分りやすく6方向として代用している。また配向面の候補は、JCPDSから存在確率の高いものを用いた。図中で多重度というのは、上記、パラメータを用いて、素子応用に最適な配向面を求める際に、分極軸が完全に重なる度合いを意味しており、結果的に幾つかの分極軸が残った場合、多重度が高いほうが存在確立が高いことになり、実効的に多重度の高い分極軸が分極に寄与する確立が高いことになる。

【0037】

この結果、本発明で述べてきたように、実際の印加電界に対しての実効的な90° ドメイン（電界方向に垂直な成分）は、(111)配向面以外の全てに存在していることが分かる。すなわち、正方晶構造PZTを用いる場合、低電圧で反転させる或いは全ての分極成分を有効活用するには、(111)配向面のみが適していることが分かる。

【0038】

同様に、稜面体構造PZTに関して、素子応用に最適な配向面を求めたのが図4である。

【0039】

図より、稜面体構造PZTは、(110)のみ、実効的な 90° ドメインが存在する。従って、素子応用に適しているのは、(111)、(100)、(101)、(001)ということになるが、特に低電圧駆動やヒステリシスの角型を要求する場合は、電界方向との分極軸との狭角がなるべく小さく、また、幾つかの分極軸が存在する場合は分極軸と分極軸との狭角が小さいほうが良いから、必然的に(100)、(101)、(001)配向させた稜面体構造PZTを選択することが必要となる。

【 0 0 4 0 】

次に、PZTのうち、Zr/Ti比率が52/48をMPB領域と呼び、この付近の領域は正方晶PZTと稜面体晶PZTが混在していることが知られている。

【 0 0 4 1 】

そこでMPB領域を用いる場合について、素子応用に最適な配向面を求めたのが図5である。

【 0 0 4 2 】

この場合は、ほとんどの配向面に対しても、実効的には 90° ドメインが存在することになり、 90° ドメインが存在しないのは(111)配向面だけである。 90° ドメインが存在しないといっても、幾つかの分極軸が存在するため、それぞれを反映して角型性が良好なヒステリシスは得られにくいことが分かる。

【 0 0 4 3 】

次に、Bi層状構造強誘電体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) の場合について、素子応用に最適な配向面を求めたのが図6である。

【 0 0 4 4 】

SBTの場合、実効的に 90° ドメインが存在しないのは(115)、(111)、(110)配向面を用いるのが有効であることが分かる。

【 0 0 4 5 】

また、Bi層状構造強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) の場合について、素子応用に最適な配向面を求めたのが図7である。

【 0 0 4 6 】

BITの場合、実効的に 90° ドメインが存在しないのは(117)、(107)、(317)配向面を用いるのが有効であることが分かる。

【0047】

以下に、上記配向面を有する強誘電体薄膜を作製した詳細な実施例を記す。

【0048】

(実施例2)

本実施例では $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 強誘電体薄膜を作製した。

【0049】

従来の方法では、20%程度Pbを過剰に含む、溶液を用いるが、これは、揮発Pbの抑制及び結晶化温度低減のためである。

【0050】

しかしながら、出来た薄膜で過剰Pbが、どのようになっているかは不明であり、本来ならば最小限のPb過剰量で抑えるべきである。

【0051】

そこで、過剰Pbが0、5、10、15、20である10重量%濃度の $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)を用い、更に10重量%濃度の PbSiO_3 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)を、それぞれ1モル%添加して、図8のフローを用いて200nm $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 薄膜を形成した。

【0052】

この時のXRDパターン及び表面モフォロジーは図9のようであった。

【0053】

従来は20%程度過剰なPbが必要であったが、5%過剰のPbで十分に結晶化が進行していることが示された。

【0054】

このことは、わずか1モル% PbSiO_3 触媒が、PZTの結晶化温度を下げたために、過剰Pbは殆どいらなことを示している。

【0055】

以降、PZT、 PbTiO_3 、及び PbZrTiO_3 形成用溶液としては、全て5%Pb過剰溶液を用いている。

【0056】

次に、10重量%濃度の PbZrO_3 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)及び10重

量%濃度の PbTiO_3 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)を4:6の割合で混合した溶液に10重量%濃度の PbSiO_3 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)を、1モル%添加した混合溶液を用いて図10のフローにしたがって、 $200\text{nm-PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 強誘電体薄膜を作製した。

【0057】

この時の、ヒステリシス特性は、図11に示すように、角型良好なものであった。

【0058】

このことは、10重量%濃度の PbZrO_3 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)及び10重量%濃度の PbTiO_3 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)を4:6の割合で混合した溶液を用いることで、初めに混合溶液中の10重量%濃度の PbTiO_3 形成用ゾルゲル溶液(溶媒:n-ブタノール)によりPt上で PbTiO_3 が結晶化し、これが結晶初期核となり、またPtとPZTとの格子ミスマッチを解消し、PZTが容易に結晶化したものと思われた。

【0059】

かつ、混合溶液を用いることで、 PbTiO_3 とPZTが良好な界面で連続して形成され、良好なヒステリシスの角型性へと繋がったことに加えて、図9に示すように、全て(111)に単一配向していることで、角型性良好で低電圧駆動が可能なヒステリシスが得られた。

【0060】

また、この時得られた(111)配向PZT薄膜の(010)面内の(111)ピークを基準として面内の(100)ピーク位置を調べた。もし得られたPZT薄膜が単結晶であれば、図12のように6つの(100)を示す点が現れるはずである。

【0061】

しかしながら、多結晶であれば(100)ピークの位置は特定できず、図13に示す円形となるはずである。

【0062】

そこでファイ角度を 0° 、 90° 、 180° 、 360° とそれぞれ固定してプサイ角度を0から 90° 振ったところ図14のようであった。

【 0 0 6 3 】

全て、 54.73° にピークを有していた。すなわち本発明のPZTは多結晶であり、配向面内で分極軸はランダムに回転していることを示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態における、強誘電体キャパシタの構成を示した図。

【図2】 本発明の実施の形態における、PZT結晶中の分極軸の関係を示した図。

【図3】 本発明の実施の形態における、正方晶構造PZTに関して、素子应用到最適な配向面を求めた図。

【図4】 本発明の実施の形態における、稜面体晶構造PZTに関して、素子应用到最適な配向面を求めた図。

【図5】 本発明の実施の形態における、MPB構造PZTに関して、素子应用到最適な配向面を求めた図。

【図6】 本発明の実施の形態における、Bi層状構造 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ に関して、素子应用到最適な配向面を求めた図。

【図7】 本発明の実施の形態における、Bi層状構造 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に関して、素子应用到最適な配向面を求めた図。

【図8】 本発明の実施の形態における、PZT形成用ゾルゲル溶液中に PbSiO_3 を混合した際の表面モフォロジーと結晶性を示す図。

【図9】 本発明の実施の形態における、本発明のPZTN薄膜をスピンコート法で形成するためのフローチャートを示す図。

【図10】 本発明の実施の形態における、PZT形成用ゾルゲル溶液中に PbSiO_3 を混合した際の正方晶PZT薄膜の表面モフォロジーと結晶性を示す図。

【図11】 本発明の実施の形態における、本発明による正方晶PZT薄膜のヒステリシスを示す図。

【図12】 本発明の実施の形態における、(111)配向PZT単結晶における、(010)面内の(111)ピークを基準として面内の(100)ピーク位置を示す図。

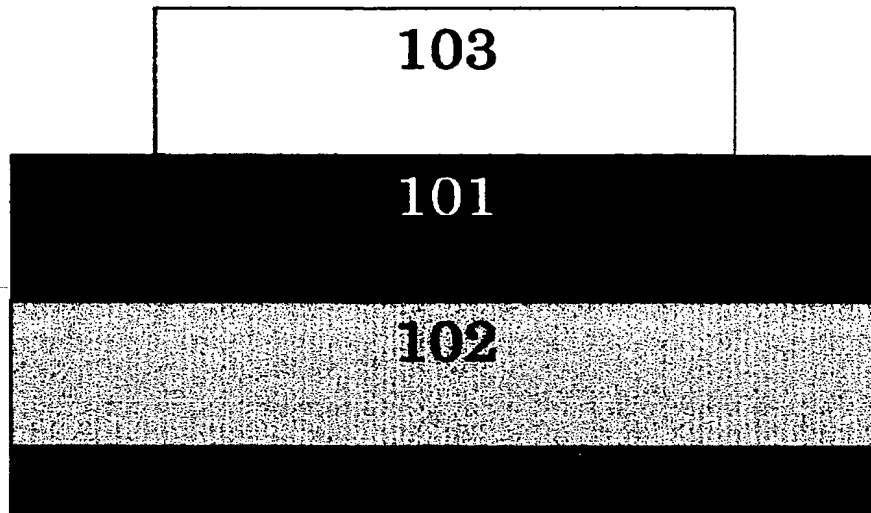
【図13】 本発明の実施の形態における、(111)配向PZT多結晶薄膜における

、(010)面内の(111)ピークを基準として面内の(100)ピーク位置を示す図。

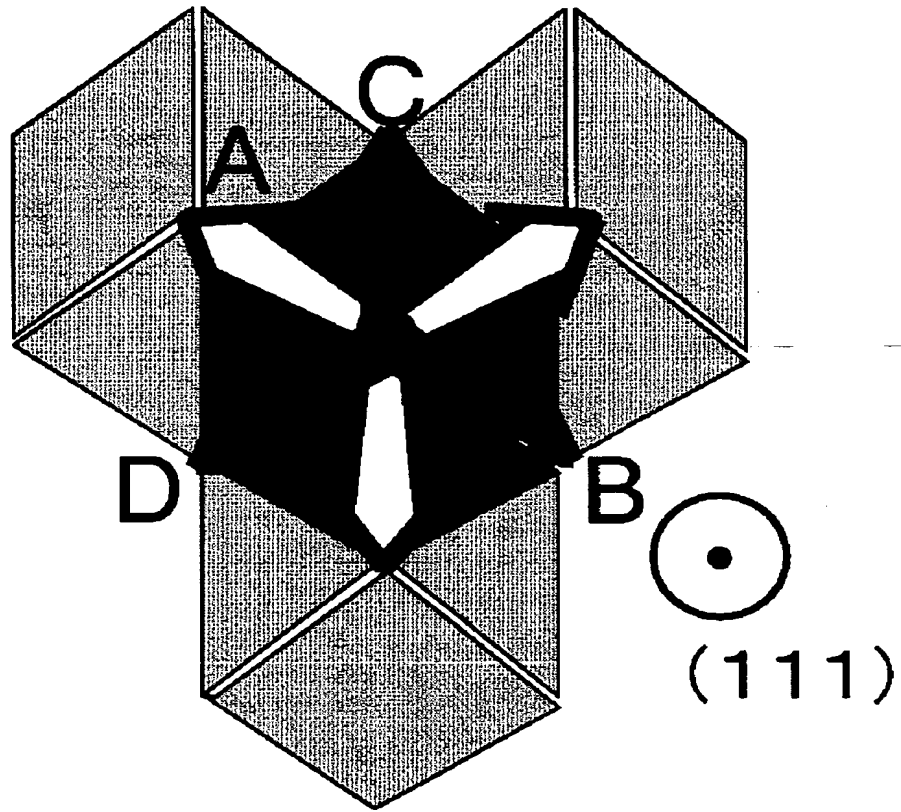
【図14】 本発明の実施の形態における、(111)配向PZT多結晶薄膜において、ファイ角度を 0° 、 90° 、 180° 、 360° と固定してプサイ角度を0から 90° 振った際の(100)ピーク位置を示す図。

【書類名】 図面

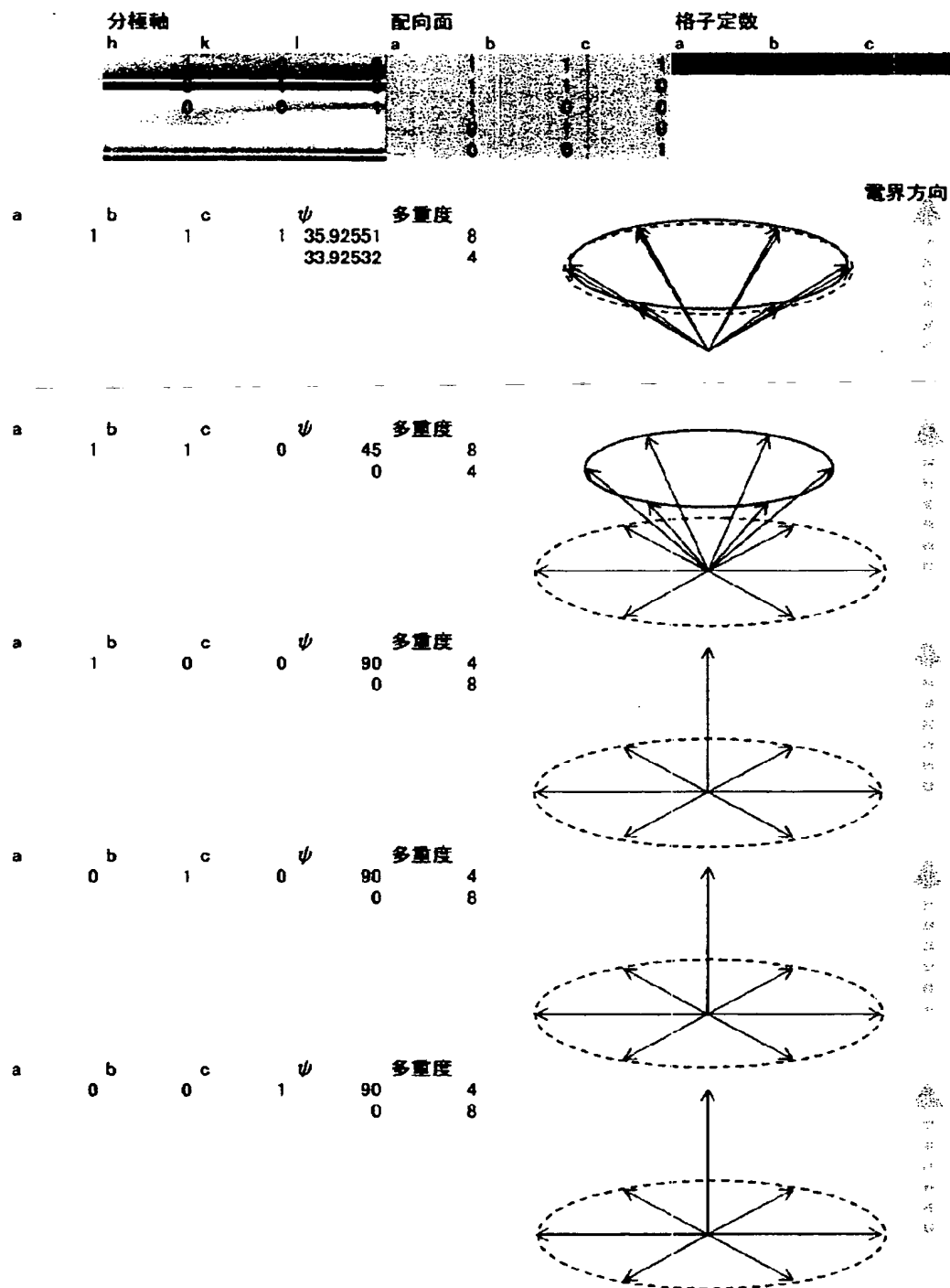
【図 1】



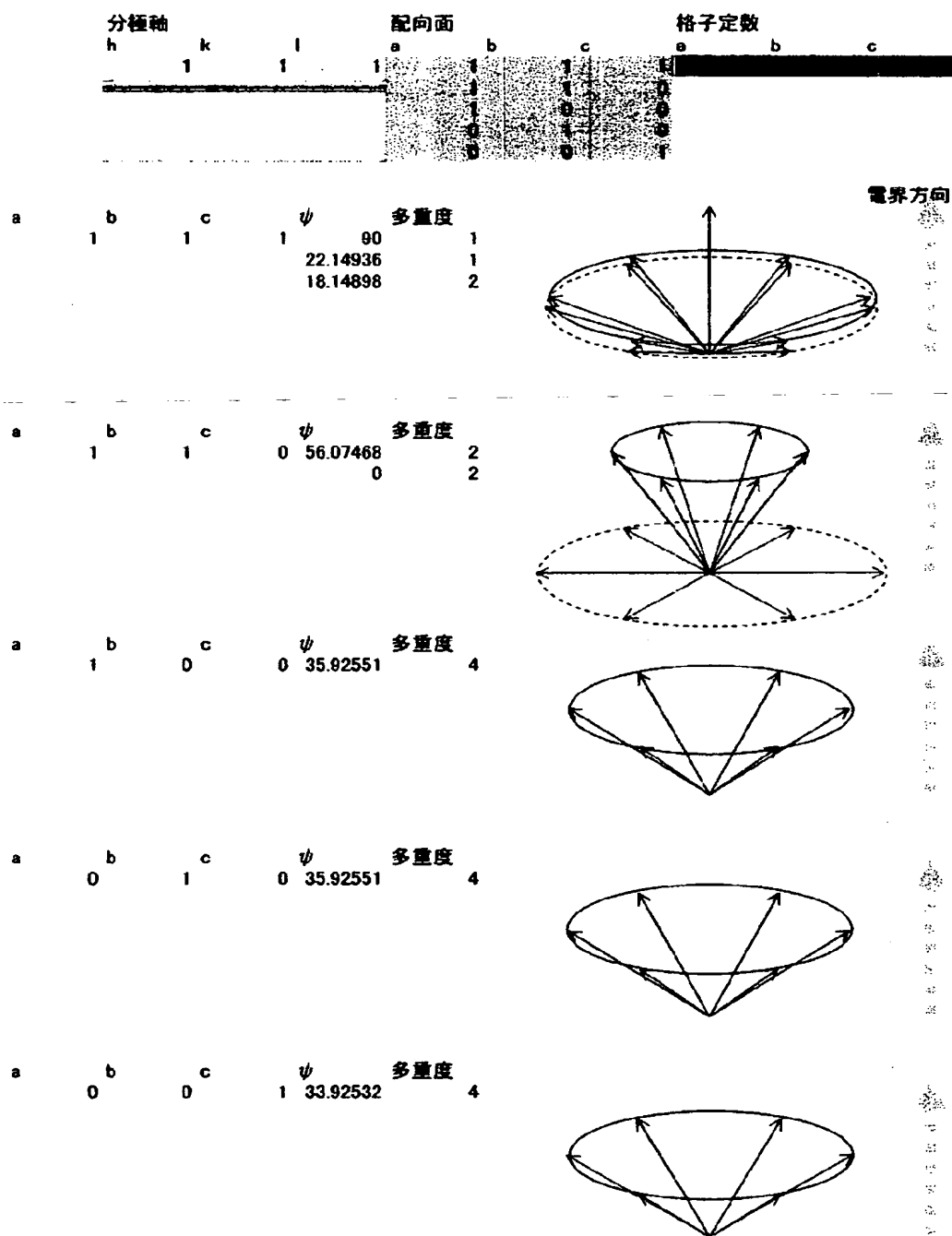
【図 2】



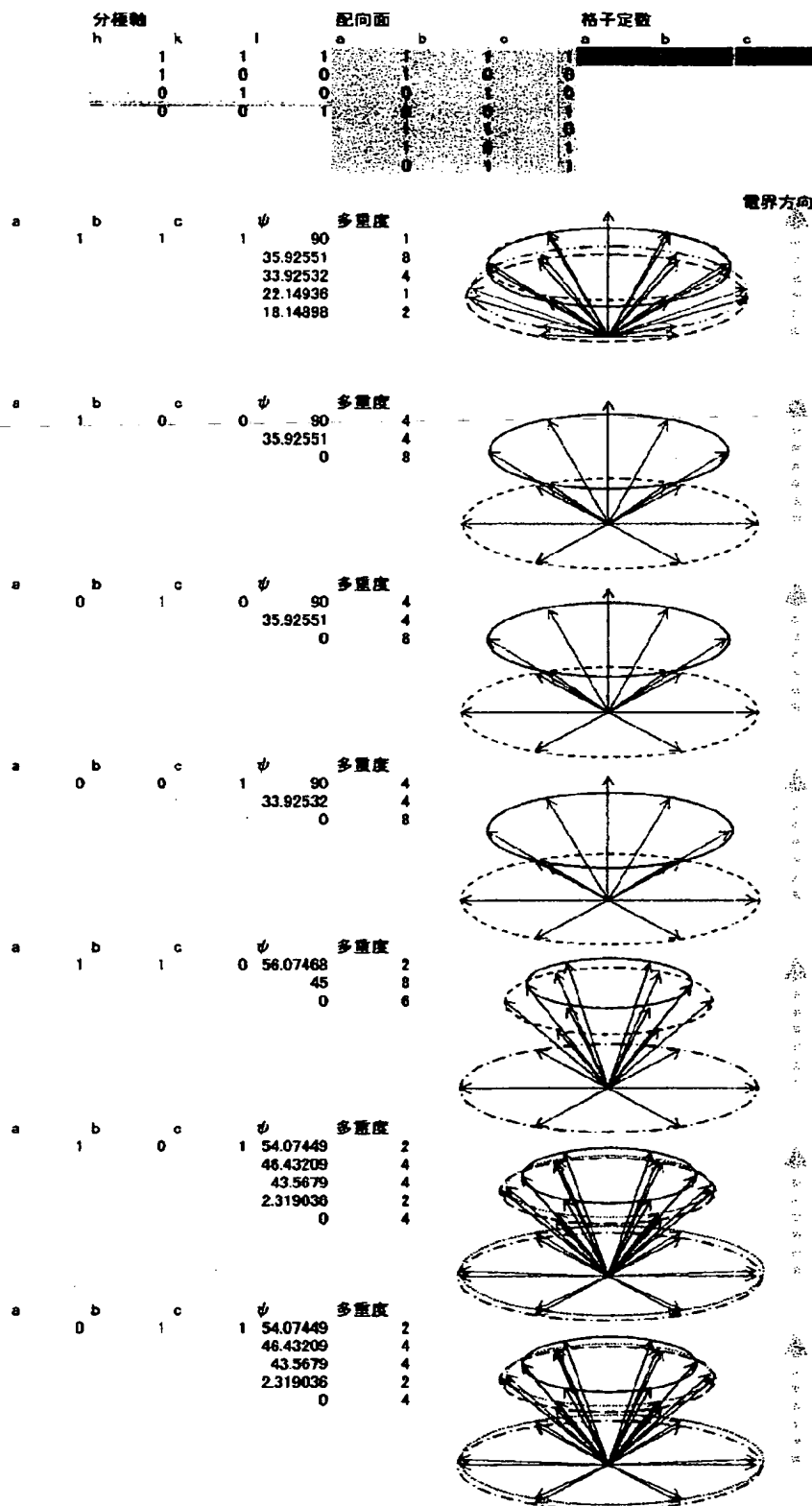
【図 3】



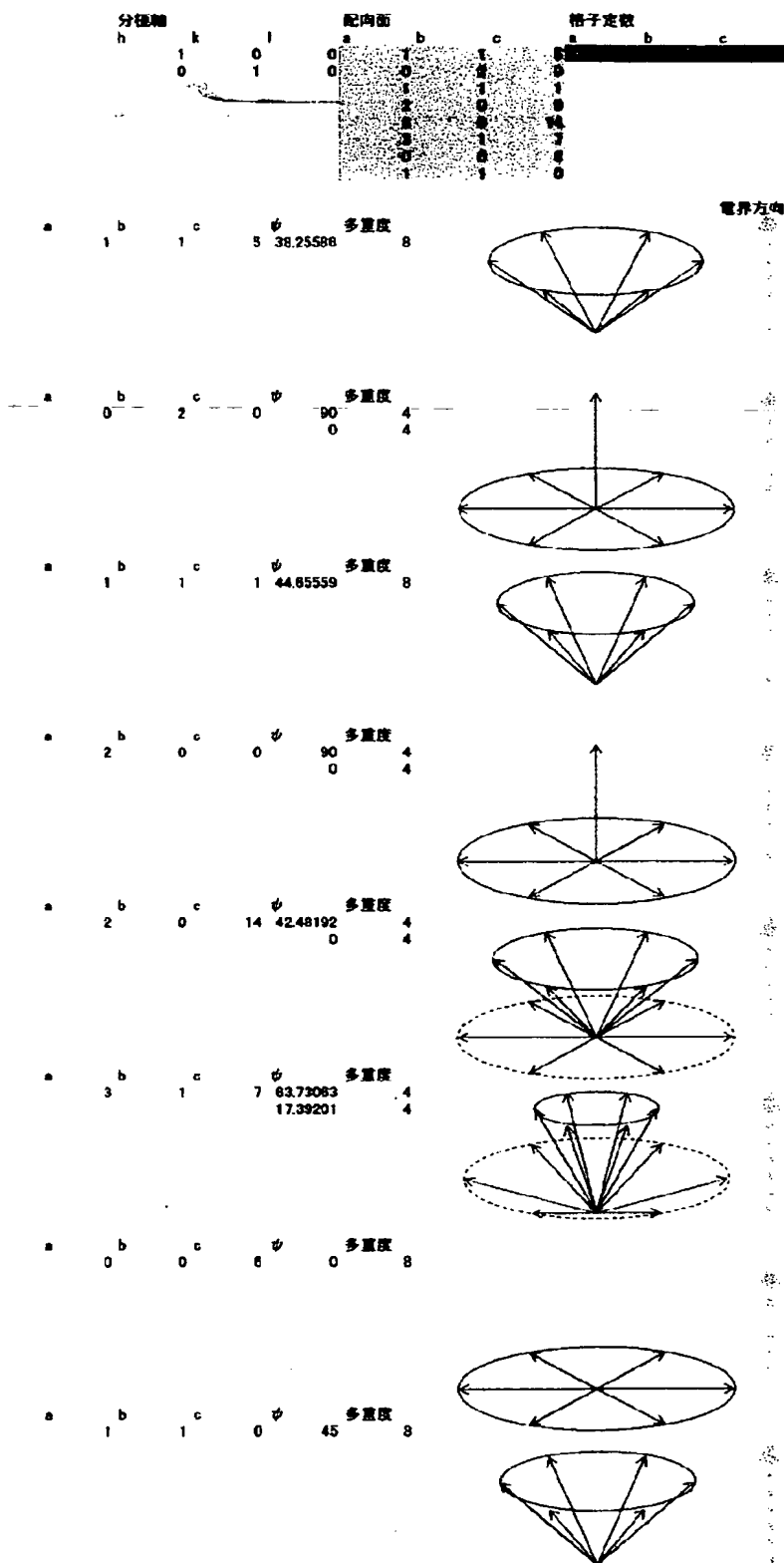
【図 4】



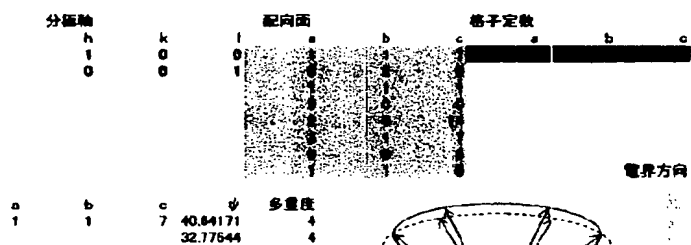
【図 5】



【図 6】



【図 7】



a	b	c	ψ	多重度
0	2	0	0	8 4

a	b	c	ψ	多重度
1	1	1	45.08411 6.990931	4 4

a	b	c	ψ	多重度
2	0	0	90 0	4 4

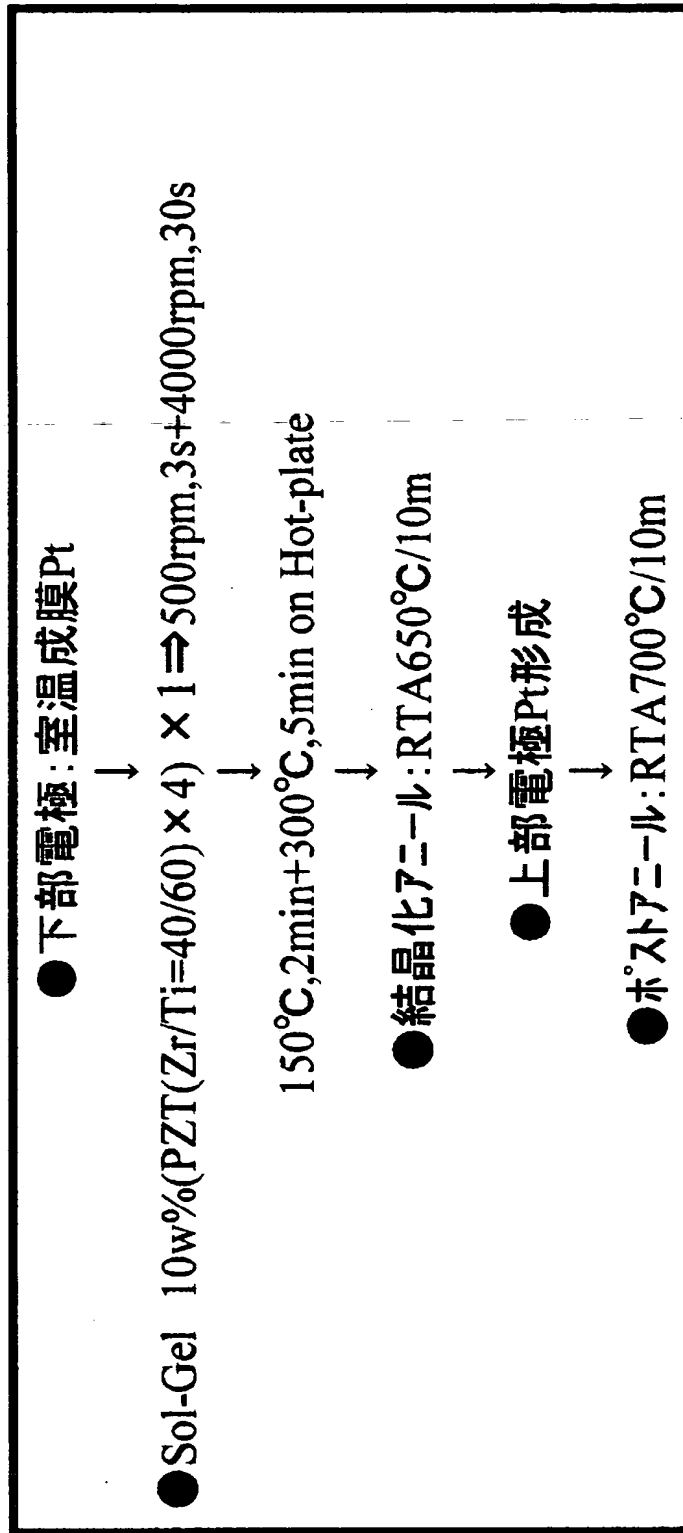
a	b	c	ψ	多重度
2	0	14	50.26769 39.7323	4 4

a	b	c	ψ	多重度
3	1	7	62.82942 20.86368	4 4

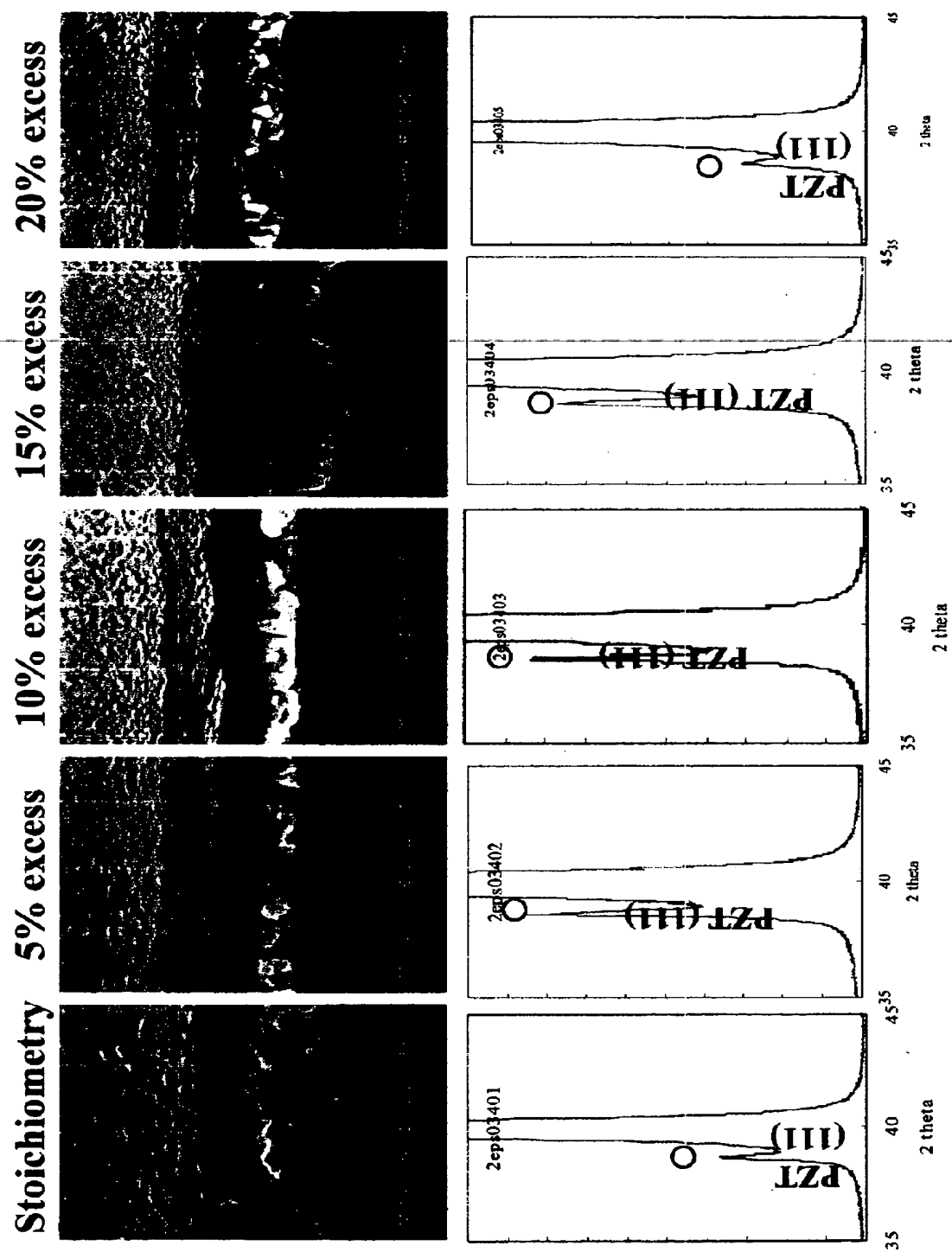
a	b	c	ψ	多重度
0	0	6	90 0	4 4

a	b	c	ψ	多重度
1	1	0	45.51616 0	4 4

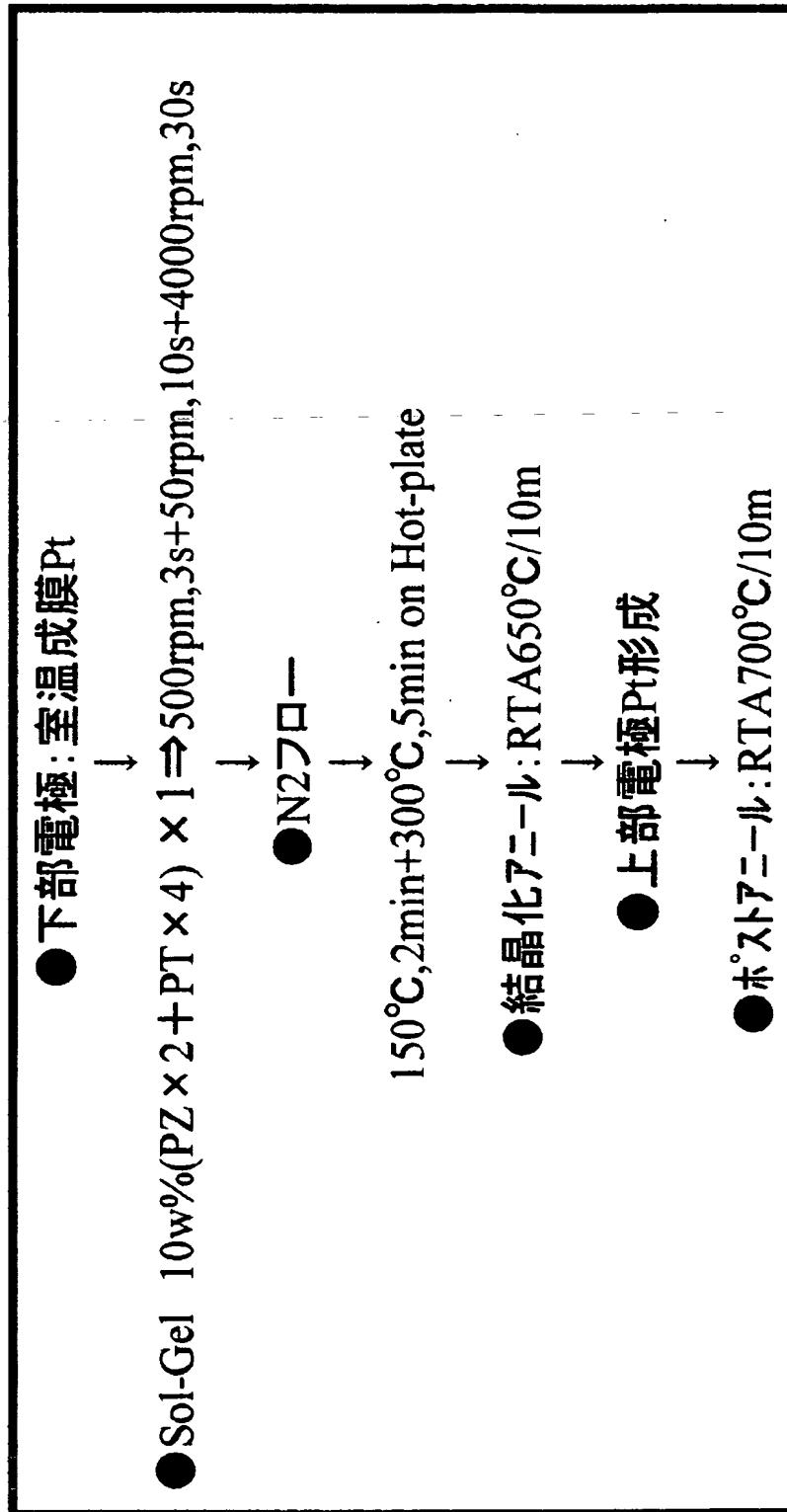
【図 8】



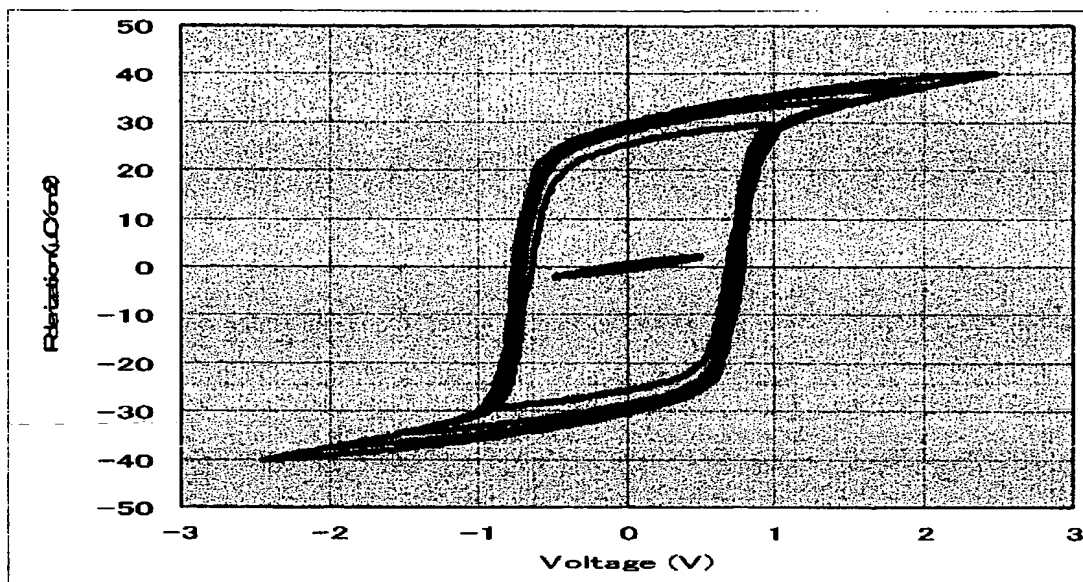
【図 9】



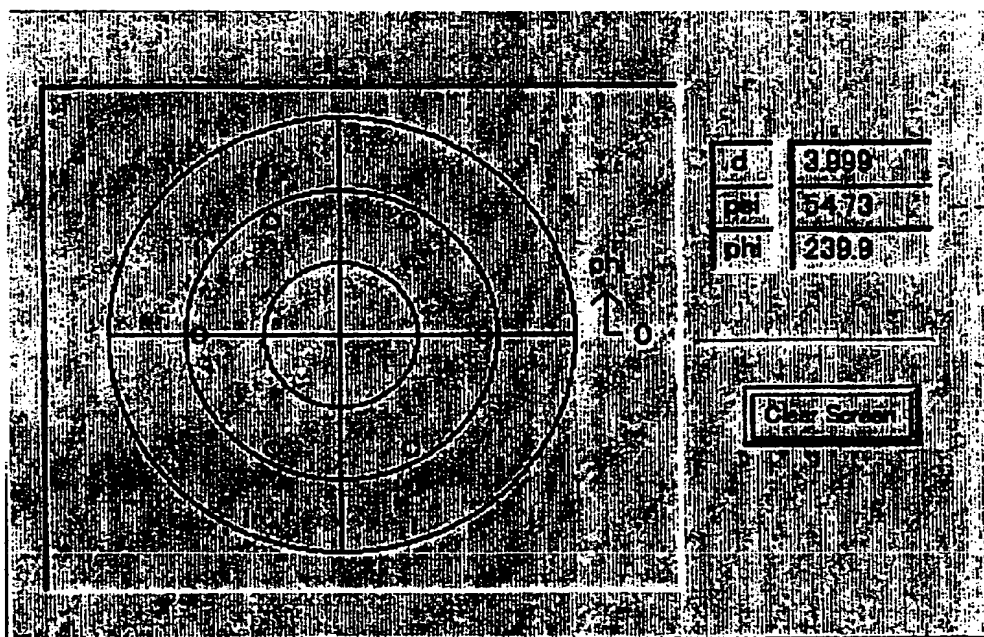
【図10】



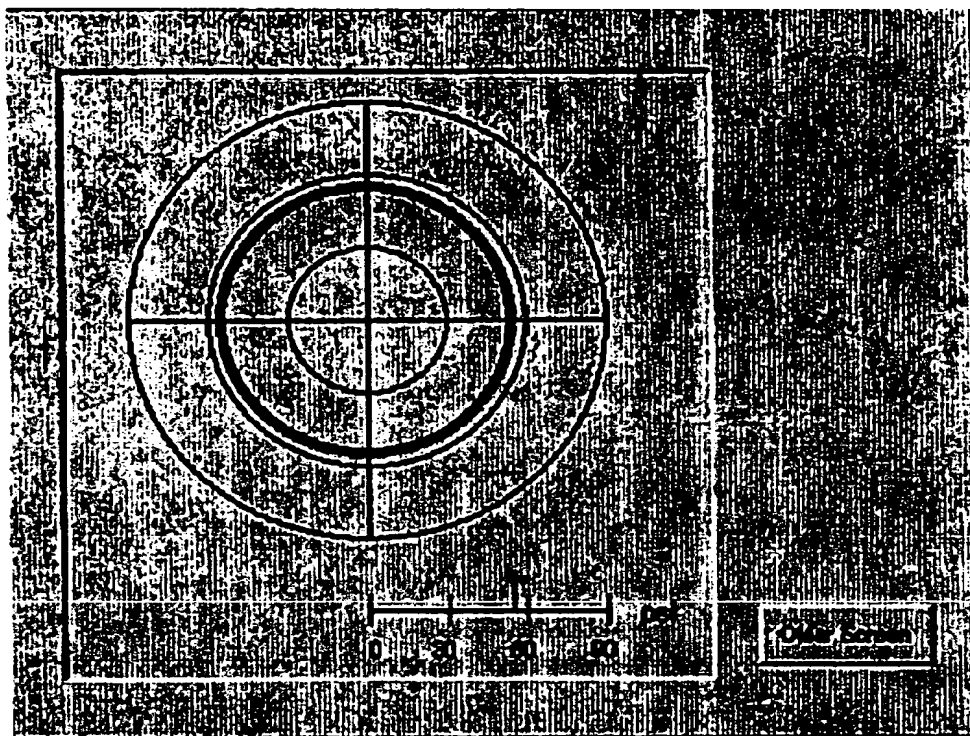
【図 11】



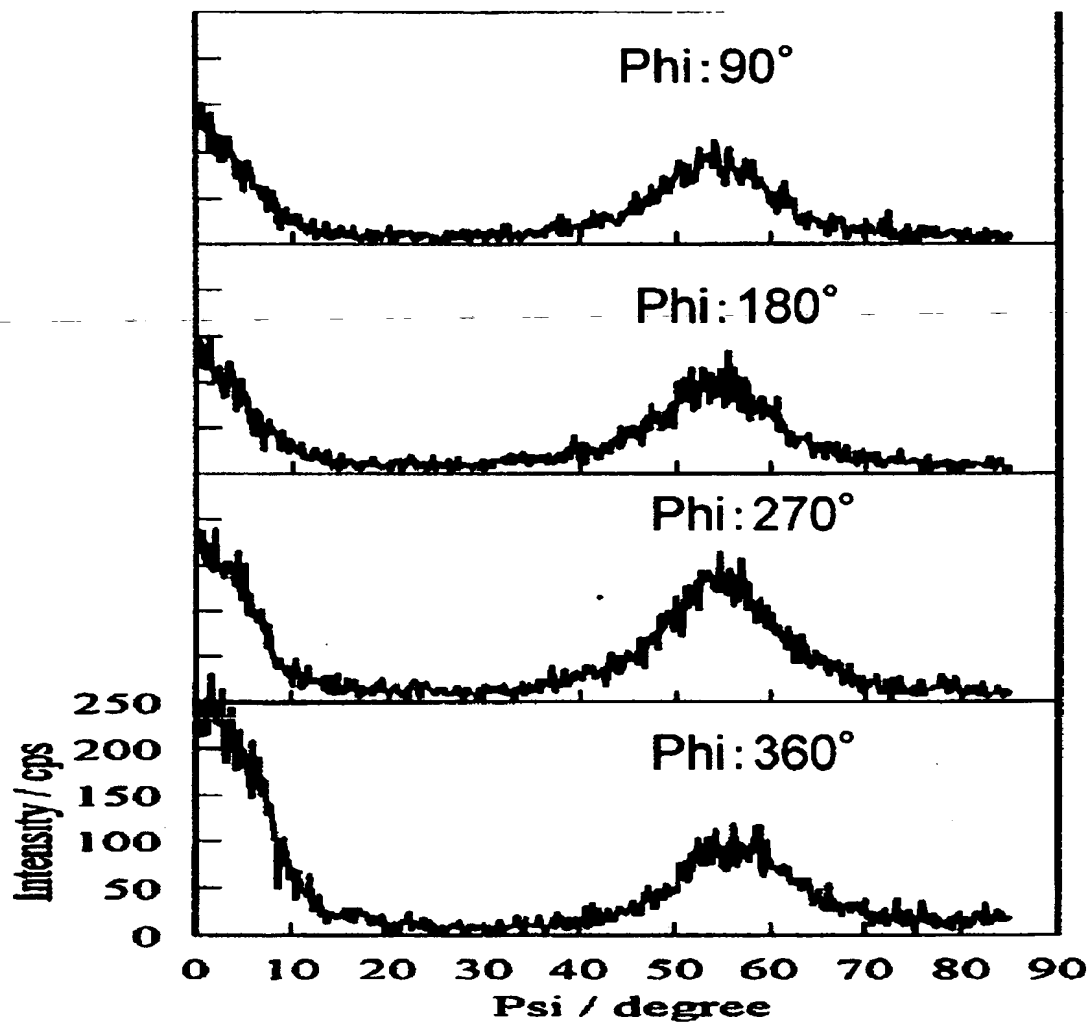
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【課題】 強誘電体には結晶の配向性とは別に強誘電性発現の源である、分極域（ドメイン）が存在する。ドメインには、 180° ドメインと 90° ドメインが存在し、 90° ドメインは印加電界に直角方向に分極軸が存在するため、 90° ドメインを分極成分として寄与させるには、大きな電界を必要とし、低電圧で使うことが困難となる。

【解決手段】 強誘電体薄膜面内で電界印加方向に対して、 180° ドメインと 90° ドメインとが同一角度で回転しており、同一電界で反転することを特徴とする高配向多結晶からなることを特徴とする強誘電体薄膜を提供する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 7 9 4 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.